

⑪ Int.Cl.⁴C 04 B 14/02
20/10
35/66

識別記号

庁内整理番号

6977-4G
6977-4G
7158-4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 遊離石灰を含有する耐消化性耐火物骨材およびその製造方法

⑮ 特 願 昭58-197146

⑯ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑰ 発 明 者 川 上 浩 浦和市岸町4丁目4番16号

⑱ 出 願 人 ファイザー・クイグレ 東京都新宿区西新宿2-1-1 新宿三井ビル
株式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

遊離石灰を含有する耐消化性耐火物骨材および
その製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 遊離石灰を含有するクリンカーを炭酸カルシウム保護層で被覆した耐消化性耐火物骨材。
- (2) クリンカーが焼成ライムクリンカー、死焼ドロマイトクリンカーおよび海水マグネシアクリンカーからなる群より選ばれる前記第1項に記載の耐消化性耐火物骨材。
- (3) クリンカーが焼成ライムクリンカー又は死焼ドロマイトクリンカーである前記第2項に記載の耐消化性耐火物骨材。
- (4) 遊離石灰を含有するクリンカーを二酸化炭素含有雰囲気中、少なくとも950℃に加熱し、次いで冷却して、クリンカー表面に炭酸カルシウム保護層を形成させることを特徴とする耐消化性耐火物骨材の製造方法。
- (5) クリンカーが焼成ライムクリンカー、死焼ド

ロマイトクリンカー、および海水マグネシアクリンカーからなる群より選ばれ、該二酸化炭素含有雰囲気中が80体積%以上の二酸化炭素を含み、そして加熱後、800℃以下にクリンカーを冷却することを特徴とする前記第4項に記載の製造方法。

(6) クリンカーが焼成ライムクリンカー又は死焼ドロマイトクリンカーであり、該二酸化炭素含有雰囲気中が焼成炉の廃棄ガスであることを特徴とする前記第5項に記載の製造方法。

(7) 遊離石灰を含有するクリンカーを炭酸カルシウム保護層で被覆した耐消化性耐火物骨材、追加のクリンカー、結合剤、および水を含有して成る不定形耐火材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、消化防止処理を施した耐火物骨材およびその製造方法に関するものである。

現在、種々の耐火物が²⁶溶金用装置の内張り補修に用いられており、該装置の寿命を延ばすのに役立つ。生石灰は溶融温度が2572℃と高く、減圧下での蒸気圧も低く安定である等、耐火

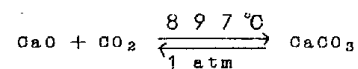
物としての優れた性質を持つにもかかわらず、消化性が高いため耐火物としての実用化が遅れている。消化（水和）を防止するための技術として現在、生石灰に各種添加物、例えば乾性油、合成樹脂、シヨ糖、ステアリン酸、ケイ酸およびその塩、ホウ酸およびその塩等を添加することが行われているが、使用目的によつては必ずしも満足すべき結果を与えない。

本発明の1つの目的は、遊離石灰を含有する耐消化性（水和抵抗性）耐火物骨材を提供することであり、その製造方法を提供することが本発明の別の目的である。本発明のもう一つの目的は、前記耐消化性耐火物骨材、追加のクリンカー、結合剤および水を含有して成る不定形耐火材を提供することである。

本発明によれば、遊離石灰を含有するクリンカーを炭酸カルシウム保護層で被覆した耐消化性耐火物骨材が提供される。更に、遊離石灰を含有するクリンカーを二酸化炭素含有雰囲気中、少なくとも950℃に加熱し、次いで冷却して、クリン

カー表面に炭酸カルシウム保護層を形成させることを特徴とする耐消化性耐火物の製造方法が提供される。更に加えて、遊離石灰を含有するクリンカーを炭酸カルシウム保護層で被覆した耐消化性耐火物骨材、追加のクリンカー、結合剤、および水を含有して成る不定形耐火材が提供される。

大気圧下、897℃で石灰（酸化カルシウム、 CaO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）は、次式の如く、平衡状態にある。



高温にて、石灰を二酸化炭素と接触させると、石灰粒子の表面に炭酸カルシウム膜が生成する。この炭酸カルシウム表層が石灰粒子を被覆して、水分、湿気から保護するため石灰の消化が防止される。

本発明者らは遊離石灰を含有するクリンカーを二酸化炭素含有雰囲気中、高温に加熱し、次いで冷却すると、クリンカー表面に、炭酸カルシウム保護層が形成され、消化が防止されることを見い

出し本発明を完成した。

本発明の耐消化性耐火物骨材の原料としては遊離石灰を含有するクリンカーが用いられるが、実用的には焼成ライムクリンカー、死焼ドロマイトクリンカー、海水マグネシアクリンカーが好ましい。焼成ライムクリンカーとは、石灰石（ライム）に酸化鉄を加え、1800℃位の高温で焼成したクリンカーである。死焼ドロマイトクリンカーとは、ドロマイト原石に酸化鉄を加え、1650℃位で死焼（dead burned）したクリンカーである。海水マグネシアクリンカーとは、海水に溶存するマグネシウムイオンを苛性ソーダなどにより水酸化マグネシウムとして沈殿させ、1600℃以上の高温で焼成したクリンカーである。本明細書中、これら特定のクリンカー及びその他のクリンカー類（例えば、電融ライムクリンカー、仮焼ドロマイトクリンカー、安定化ドロマイトクリンカー、電融マグネシアクリンカー等）を総称してクリンカーと呼ぶ。

本発明の耐消化性耐火物骨材を製造する方法は

原料クリンカーを二酸化炭素含有雰囲気中、高温に加熱すること、次いでクリンカーを冷却することの2工程から構成されている。本発明者は焼成ライムクリンカーを用いて、消化防止処理開始温度（加熱温度）、処理終了温度（冷却温度）およびクリンカーがおかれる雰囲気中の二酸化炭素濃度を変化させ、各温度、あるいは各濃度において、重量増加率並びに粉化率を測定算出し、各実験条件における消化防止効果を評価した。

まず二酸化炭素濃度100%雰囲気中、処理開始温度を変化させ、該温度まで昇温加熱し、設定温度に到達すると直ちに800℃まで冷却して消化防止試験を行なった。この試験によつて得られた結果を第1表に示す。

第1表 処理開始温度による消化防止効果

処理開始温度(℃)	重量増加率(%)	粉化率(%)
900	9.7	21.3
950	6.9	12.3
1000	6.7	11.4
1050	6.0	9.7
対照(未処理)	8.1	20.1

次いで、二酸化炭素濃度100%雰囲気中、原料クリンカーを1000℃に昇温加熱し、1000℃に到達すると直ちに各設定温度まで冷却して、消化防止試験を行なった。この試験によつて得られた結果を第2表に示す。

第2表 処理終了温度による消化防止効果

処理終了温度(℃)	重量増加率(%)	粉化率(%)
800	6.7	11.4
600	6.5	7.5
400	6.0	7.5
200	4.2	4.3
室温	2.0	2.4
対照(未処理)	8.1	20.1

二酸化炭素濃度の変化に基づく消化防止試験は、各二酸化炭素濃度の雰囲気1000℃に加熱昇温後、室温まで冷却して行つた。この試験によつて得られた結果を第3表に示す。

第3表 二酸化炭素濃度による消化防止効果

二酸化炭素濃度(体積%)	重量増加率(%)	粉化率(%)
100	2.0	2.4
80	2.6	2.6
60	3.5	3.9
40	4.0	5.0
20	6.6	9.8
対照(未処理)	8.1	20.1

上記第1表～第3表に、対照として未処理クリンカー試料の重量増加率と粉化率を示してある。試料の分析方法は、学振法7、ドロマイトクリンカーの消化性試験方法(案)Ⅱ(耐火物手帳(1976))によつた。

上記第1表の試験結果より、本発明の骨材の製造方法においては、消化防止処理開始温度(加熱温度)が少なくとも950℃でなければならないことが理解される。この温度以下であると十分な消化防止効果が得られない。第2表の試験結果より処理終了後の冷却温度は低い程有利であることがわかるが、少なくとも約900℃に、好適には

800℃以下、特に好適には室温まで冷却する。炭酸カルシウム層の生成は、加熱過程、あるいは冷却過程に起こりえるので、クリンカーを必ずしも加熱設定温度、冷却設定温度で二酸化炭素雰囲気下保持する必要はない。二酸化炭素濃度については、20体積%でもかなりの消化防止効果があることが第3表の試験結果より明らかであるが、80(v/v)%かそれ以上の濃度が好ましい。本発明の製造方法において、二酸化炭素濃度80(v/v)%以上の焼成炉の廃棄ガスを二酸化炭素含有雰囲気として用いることは、経済的な面から特に好ましい。

本発明の耐消化性耐火物骨材は、実施例中詳述するように、添加物を加えて、耐消化性の向上を図つた従来の石灰骨材と比較して、重量増加率、粉化率共に優れており、顕著な耐消化性を呈する。この耐消化性耐火物骨材、追加のクリンカー、結合剤、水を含むして成る不定形耐火材も本発明に包含される。不定形耐火材を調製するためには、本発明の耐消化性耐火物骨材に適当な結合剤及び

追加のクリンカーを配合して水を加え混練する。適当な結合剤としては、ケイ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、アルミナセメント、粘土などが挙げられる。本発明の不定形耐火材は、多量の炭酸カルシウム分を含むにもかかわらず、水と混練した際に水和崩壊をおこさず、乾燥後満足すべき圧縮強度を示した。本発明の不定形耐火材は海水マグネシアクリンカーから成る耐火材とはほぼ同等の圧縮強度を示すが、本発明品がより安価な焼成ライムクリンカー又は死焼ドロマイトクリンカーを原料に使用している点に特に注目すべきである。

以下に、実施例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明を限定するものと見做されるべきではない。

実施例1

焼成法により製造した焼成ライムクリンカー(羽鶴ドロマイト工業(株)製、見かけ比重3.26g/cm³; 気孔率1.57%; CaO 96.63%; Ig.loss 0.50%; 最大粒径4mm以下)を管型電気炉で、二酸化炭素濃度100%の雰囲気中、

1000℃まで約6時間かけて昇温加熱し、1000℃に達すると電気炉の熱源を止め室温まで自然冷却して、耐火骨材を調製した。この骨材を前記の消化性試験方法にて分析した結果を第4表に示す(本発明品1)。同様に死焼ドロマイトクリンカー(羽鶴ドロマイト工業(株)製、見かけ比重 3.35 g/cm^3 ; 気孔率2.38%; CaO 61.4%; MgO 31.6%; Ig. loss 0.5%; 最大粒径4mm以下)を出発原料にして二酸化炭素で消化防止処理を施した。得られた試料骨材を本発明品2としてその試験分析結果を第4表に示す。比較の為に焼成ライムクリンカーに添加物を加えた従来品を調製して、分析した。焼成ライムクリンカー100重量部に対して、スピンドル油、硼酸ソーダー又はケイ酸ソーダーを一重量部(スピンドル油は単独で、他の物質は50%水溶液として)添加して、乾燥後前述と同様の試験方法にて分析した。得られた結果は、比較品として表4に示す。

表 4 耐消化性の比較試験

試 料	重量増加率(%)	粉化率(%)
本発明品1 (焼成ライムクリンカー)	2.0	2.4
対 照(未処理焼成ライムクリンカー)	8.1	20.4
本発明品2 (死焼ドロマイトクリンカー)	1.0	4.7
対 照(未処理ドロマイトクリンカー)	3.1	19.8
比較品(焼成ライムクリンカー) スピンドル油添加	6.4	9.4
硼酸ソーダー	7.5	14.4
ケイ酸ソーダー	8.2	16.0

表4から明らかなように、本発明品1および2は未処理の試料に比較して、重量増加率、粉化率ともに著しく、低下しており消化がおこりにくいことが立証された。又、焼成ライムクリンカーに各種添加物を加えて加工した従来品と比較しても、表面に炭酸カルシウム保護層を有する本発明品が

最も優れた消化防止効果を示している。

実施例 2

実施例1の方法によつて調製した焼成ライムクリンカー(表4、本発明品1)、海水マグネシアクリンカー、(宇部化学(株)製、見かけ比重 3.33 g/cm^3 ; 気孔率2.00%; CaO 1.3%; MgO 95.3%; Ig. loss ~0%; 最大粒径4mm以下)結合剤、および水を下記の成分比で混練し、不定形耐火材(本発明品3)を得た。

成 分	重量%
海水マグネシアクリンカー	46
焼成ライムクリンカー (消化防止処理)	50
粉末ケイ酸ソーダー	4
水	14 (クリンカー+結合剤 100重量部に対し て14部)

前述と同様の方法で、死焼ドロマイトクリンカー(表4、本発明品2)、海水マグネシアクリンカー、結合剤および水を下記の成分比で混練し、不定形耐火材(本発明品4)を得た。

成 分	重量%
マグネシアクリンカー	46
ドロマイトクリンカー (消化防止処理)	50
粉末ケイ酸ソーダー	4
水	14 (クリンカー+結合剤 100重量部に対し て14部)

比較の為に、焼成ライムクリンカー(消化防止処理なし)又は死焼ドロマイトクリンカー(消化防止処理なし)、海水マグネシアクリンカー、結合剤および水を下記の成分比で混練し、不定形耐火材(対照品1及び対照品2)を得た。

成 分	重量%
海水マグネシアクリンカー	46
焼成ライムクリンカー (未処理) 又は死焼ドロマイトクリンカー	50
粉末ケイ酸ソーダー	4
水	14 (クリンカー+結合剤 100重量部に対し て14部)

同様に海水マグネシアクリンカーのみ(未処理)を含む不定形耐火材(対照品3)を調製した。

成 分	重量%
海水マグネシアクリンカー	96
粉末ケイ酸ソーダー	4
水	14 (クリンカー+結合剤 100重量部に対して14部)

なお、上記すべての調製例においてクリンカーの粒度は(最大粒径)4 μ m以下であり、粉末ケイ酸ソーダーの粒度(最大粒径)0.074 μ m以下である。

これら耐火材各試料中の酸化マグネシウム酸化カルシウム含量及び粒度分布を分析した結果を表5に示す。更にこれらの試料を110 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥後、圧縮強度を測定した、その結果も表5に示されている。

表 5 不定形耐火材の分析試験結果

試 料	化 学 成 分		粒 度 0.44 μ m以下 (%)	圧縮強度 (kg/cm 2)
	MgO(%)	CaO(%)		
本発明品3 (焼成ライムクリンカー)	44.4	48.9	28	40
本発明品4 (死焼ドロマイイトクリンカー)	59.6	31.3	27	50
対照品1 (焼成ライムクリンカー)	44.4	48.9	28	水和崩壊
対照品2 (死焼ドロマイイトクリンカー)	59.6	31.3	27	水和崩壊
対照品3 (海水マグネシアクリンカー)	91.5	1.3	29	60

表5の試験結果から明らかなごとく、消化防止処理を施していないクリンカー原料を配合してなる不定形耐火材は、遊離石灰が水和し、耐火材そのものが水和崩壊して、使用不能となつた。対照的に、消化防止処理を施した炭酸カルシウム保護層を有するクリンカー骨材からなる耐火材は、乾燥後、十分な圧縮強度を示した。しかもほとんど酸化マグネシウムからなる対照品3と比較して、約半量の酸化カルシウムを含む本発明の耐火材は同等の圧縮強度を示した。従つて、これらの試験結果は、本発明に係る不定形耐火材の利用価値を如実に実証したものである。

代理人 浅 村 皓

DERWENT-ACC-NO: 1985-161563

DERWENT-WEEK: 198527

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. slaking-resistant fireproof aggregate contg. free lime by covering surface of clinker contg. free lime with protective layer of calcium carbonate

PATENT-ASSIGNEE: PFIZER QUIGLEY KK[PFIZN]

PRIORITY-DATA: 1983JP-197146 (October 21, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
---------------	-----------------	-----------------

JP 60090858 A	May 22, 1985	JA
---------------	--------------	----

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
---------------	------------------------	----------------	------------------

JP 60090858A	N/A	1983JP-197146	October 21, 1983
--------------	-----	---------------	------------------

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C04B35/66 20060101
CIPS	C04B14/02 20060101
CIPS	C04B20/10 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60090858 A

BASIC-ABSTRACT:

Aggregate is produced by covering the surface of clinker contg. free lime with a protective layer of calcium carbonate.

The clinker is pref. burnt lime clinker, dead burnt dolomite clinker or sea water magnesia clinker. Free lime-contg. clinker is pref. heated at not lower than 950 deg. C. in an atmos. contg. CO₂ and cooled, and the protective layer of calcium carbonate is formed on the surface of the clinker.

Shapeless refractory material, comprises the slaking-resistant fireproof aggregate contg. free lime, supplemental clinker, binder and water is also claimed.

Burnt lime clinker is pref. prepd. by burning iron oxide lime stone mixt. at about 1800 deg.C.. Dead burnt dolomite clinker is prepd. by adding iron oxide dolomite, and burning at 1650 deg.C.. Sea water magnesia clinker is prepd. by precipitating magnesium hydroxide by addn. of NaOH, etc. to sea water, and is made into clinker by burning at above 1600 deg.C..

USE - Useful as free lime-contg. slaking-resistant refractory of various metallurgical smelting furnaces.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE SLAKE RESISTANCE FIRE
AGGREGATE CONTAIN FREE LIME COVER SURFACE
CLINKER PROTECT LAYER CALCIUM CARBONATE

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-B01; L02-E04;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1278U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1985-070565